

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-256098

(43)Date of publication of application : 19.09.2000

(51)Int.Cl.

C30B 29/32  
C30B 29/22  
H01L 21/316  
H01L 27/10  
H01L 27/108  
H01L 21/8242  
H01L 21/8247  
H01L 29/788  
H01L 29/792  
H01L 37/02  
H01L 39/02  
// H01L 27/14

(21)Application number : 11-062864

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 10.03.1999

(72)Inventor : NOGUCHI TAKAO  
YANO YOSHIHIKO

## (54) MULTILAYER THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a means to easily obtain a perovskite oxide thin film having the (100) orientation, (001) orientation or (111) orientation.

SOLUTION: This multilayer thin film has a buffer layer and a perovskite type oxide thin film grown on the buffer layer. The interface between the buffer layer and the perovskite oxide thin film consists of the {111} facet plane. The {110} plane of the cubic, rhombohedral, tetragonal or orthorhombic crystal of the perovskite oxide thin film, or the {101} plane of the tetragonal or orthorhombic crystal, or the {011} plane of the orthorhombic crystal is present almost parallel to the facet plane.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3669860

[Date of registration] 22.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256098

(P2000-256098A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 3 0 B 29/32		C 3 0 B 29/32	D 4 G 0 7 7
29/22		29/22	Z 4 M 1 1 4
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	B 4 M 1 1 8
27/10	4 5 1	27/10	4 5 1 5 F 0 0 1
27/108		37/02	5 F 0 5 8
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-62864

(22) 出願日 平成11年3月10日 (1999.3.10)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 野口 隆男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層薄膜

(57) 【要約】

【課題】 (100) 配向、(001) 配向または(111) 配向を有するペロブスカイト型酸化物薄膜が容易に得られる手段を提供する。

【解決手段】 バッファ層と、この上に成長したペロブスカイト型酸化物薄膜とを有し、前記バッファ層の前記ペロブスカイト型酸化物薄膜との界面が{111}ファセット面から構成されており、前記ファセット面とほぼ平行に、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶、菱面体晶、正方晶もしくは斜方晶の{110}面、正方晶もしくは斜方晶の{101}面、または斜方晶の{011}面が存在する積層薄膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バッファ層と、この上に成長したペロブスカイト型酸化物薄膜とを有し、前記バッファ層の前記ペロブスカイト型酸化物薄膜との界面が{111}ファセット面から構成されており、前記ファセット面とほぼ平行に、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶、菱面体晶、正方晶もしくは斜方晶の{110}面、正方晶もしくは斜方晶の{101}面、または斜方晶の{011}面が存在する積層薄膜。

【請求項2】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、(100)配向、(001)配向および(010)配向の1種または2種からなる配向膜である請求項1の積層薄膜。

【請求項3】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、(111)単一配向膜である請求項1の積層薄膜。

【請求項4】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛またはこれらの固溶体を主成分とする請求項1～3のいずれかの積層薄膜。

【請求項5】 前記バッファ層が、希土類元素酸化物、酸化ジルコニウム、またはZrの一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを含む請求項1～4のいずれかの積層薄膜。

【請求項6】 希土類元素およびアルカリ土類元素をRで表したとき、前記バッファ層において原子比 $R/(Zr+R)$ が0.2～0.75である請求項5の積層薄膜。

【請求項7】 前記バッファ層を挟んで前記ペロブスカイト型酸化物薄膜の反対側に下地層を有し、この下地層が、酸化ジルコニウム、またはZrの一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを含むし、希土類元素およびアルカリ土類元素をRで表したとき、この下地層における原子比 $R/(Zr+R)$ が、前記バッファ層における原子比 $R/(Zr+R)$ よりも小さい請求項5の積層薄膜。

【請求項8】 表面がSi(100)単結晶から構成される基板上に存在する請求項1～7のいずれかの積層薄膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペロブスカイト型酸化物薄膜を有する積層薄膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体結晶基板であるSi基板上に、超伝導膜、誘電体膜、強誘電体膜、圧電膜等の各種機能膜を形成、集積化した電子デバイスが考案されている。例えば、半導体と超伝導体との組み合わせでは、SQUID、ジョセフソン素子、超伝導ランジスタ、電磁波センサーおよび超伝導配線LSI等が挙げられ、半導体と誘電体との組み合わせでは、集積度のさらに高いLSI、SOI技術による誘電体分離LSIが挙げられ、半

導体と強誘電体との組み合わせでは、不揮発性メモリ、赤外線センサー、光変調器、光スイッチ、OEIC(光・電子集積回路: OPTO-ELECTRONIC INTEGRATED CIRCUITS)等が挙げられる。また、圧電膜を利用した素子としては、弾性表面波素子、フィルタ、VCO、共振子等が挙げられる。

【0003】これらの電子デバイスにおいて、最適なデバイス特性およびその再現性を確保するためには、機能膜の結晶性が良好であることが望まれる。配向の揃っていない多結晶体では、粒界による物理量の攪乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しい。

【0004】強誘電体膜などに利用される代表的な機能膜としては、ペロブスカイト型酸化物薄膜が挙げられる。ペロブスカイト型酸化物薄膜をSi基板上に形成する場合、例えば本出願人による特開平9-110592号公報や特開平10-223476号公報に示されるように、ペロブスカイト型酸化物薄膜と基板との間にバッファ層として安定化ジルコニア薄膜や希土類酸化物薄膜を設けることが知られている。例えば上記特開平10-223476号公報では、正方晶(001)配向をもつペロブスカイト型酸化物薄膜を形成するために、バッファ層とペロブスカイト型酸化物薄膜との格子ミスフィットによる応力を利用している。なお、本明細書において膜が例えば(001)配向であるとは、膜面とほぼ平行に(001)面が存在していることを意味する。

【0005】強誘電性をもつペロブスカイト型酸化物薄膜は、一般に、正方晶では[001]方向に、菱面体晶では[111]方向に分極軸をもつ。そのため、例えば強誘電体薄膜として優れた機能を発揮させるためには、(001)配向または(111)配向していることが好ましい。しかし、ペロブスカイト型酸化物薄膜は、上記バッファ層上では正方晶(110)配向または正方晶(101)配向しやすい傾向を示すため、分極軸に垂直な正方晶(001)面および菱面体晶(111)面が配向した膜とすることが難しい。具体的には、BaTiO<sub>3</sub>はジルコニア(001)上でBaZrO<sub>3</sub>(110)を形成しやすいため、(110)配向しやすい。また、PbTiO<sub>3</sub>もジルコニア(001)上では(110)または(101)配向しやすい。さらに、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)上およびCeO<sub>2</sub>(111)上においてPbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(PZT)が(101)配向することが、Jpn. J. Appl. Phys. 37(Pt.1, No9B) 5145-5149 (1998)に報告されている。

【0006】正方晶(001)配向や菱面体晶(111)配向など、分極軸の方向に配向したペロブスカイト型酸化物薄膜を得るためには、その薄膜を成長させる際に、これらの方位に相当する方向に配向させることが重要となる。例えばPbTiO<sub>3</sub>(001)配向膜を形成する場合、PbTiO<sub>3</sub>膜は常温では正方晶であるが、一般に成長中は高温相である立方晶となるため、成長中

には(100)配向させる必要がある。 $\text{PbTiO}_3$ 膜を立方晶(100)配向膜として成長させることができれば、成長後、冷却する間に正方晶に転移して、(001)単一配向膜、または(100)配向と(001)配向とが混在する90度ドメイン構造膜となる。 $\text{PbTiO}_3$ 膜が(001)単一配向膜となるか90度ドメイン構造膜となるかは、基板との熱膨張率差やバッファ層との格子定数差によって決まる。

【0007】一方、ペロブスカイト型酸化物薄膜を機能膜の下地層として用いる場合、例えば $\text{BaTiO}_3$ 膜を下地層として $\text{Pt}$ (100)配向膜を形成する場合、下地層は(100)配向していることが重要となる。また、 $\text{SrRuO}_3$ 等の導電性のペロブスカイト型酸化物材料を電極層として形成し、その上に $\text{PbTiO}_3$ 等の強誘電性の機能膜を形成する場合には、(001)配向の機能膜を得るために、 $\text{SrRuO}_3$ は(100)配向または(001)配向であることが重要となる。これらの場合、下地層や電極層として形成されるペロブスカイト型酸化物薄膜を、成長中に(100)配向または(001)配向させることが重要となる。

【0008】したがって、 $\text{Si}$ 基板上にバッファ層を介してペロブスカイト型酸化物薄膜を形成するに際して、成長中のペロブスカイト型酸化物薄膜をその結晶系に応じて(100)配向、(001)配向または(111)配向させることが容易にできる手段が望まれる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、(100)配向、(001)配向または(111)配向を有するペロブスカイト型酸化物薄膜が容易に得られる手段を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(8)の本発明により達成される。

(1) バッファ層と、この上に成長したペロブスカイト型酸化物薄膜とを有し、前記バッファ層の前記ペロブスカイト型酸化物薄膜との界面が{111}ファセット面から構成されており、前記ファセット面とほぼ平行に、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶、菱面体晶、正方晶もしくは斜方晶の{110}面、正方晶もしくは斜方晶の{101}面、または斜方晶の{011}面が存在する積層薄膜。

(2) 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、(100)配向、(001)配向および(010)配向の1種または2種からなる配向膜である上記(1)の積層薄膜。

(3) 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、(111)単一配向膜である上記(1)の積層薄膜。

(4) 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛またはこれらの固溶体を主成分とする上記(1)～(3)のいずれかの積層薄膜。

(5) 前記バッファ層が、希土類元素酸化物、酸化ジルコニウム、または $\text{Zr}$ の一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを含有する上記(1)～(4)のいずれかの積層薄膜。

(6) 希土類元素およびアルカリ土類元素を $R$ で表したとき、前記バッファ層において原子比 $R/(\text{Zr} + R)$ が0.2～0.75である上記(5)の積層薄膜。

(7) 前記バッファ層を挟んで前記ペロブスカイト型酸化物薄膜の反対側に下地層を有し、この下地層が、酸化ジルコニウム、または $\text{Zr}$ の一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを含有し、希土類元素およびアルカリ土類元素を $R$ で表したとき、この下地層における原子比 $R/(\text{Zr} + R)$ が、前記バッファ層における原子比 $R/(\text{Zr} + R)$ よりも小さい上記(5)の積層薄膜。

(8) 表面が $\text{Si}$ (100)単結晶から構成される基板上に存在する上記(1)～(7)のいずれかの積層薄膜。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の積層薄膜は、 $\text{Si}$ 単結晶等からなる基板上に形成されており、基板側にバッファ層を有し、このバッファ層に接してペロブスカイト型酸化物薄膜を有する。

【0012】バッファ層

バッファ層は、ペロブスカイト型酸化物薄膜と基板との間に設けられる。

【0013】このバッファ層は、ペロブスカイト型酸化物薄膜との界面として{111}ファセット面を有することが特徴である。図1(a)に、 $\text{Si}$ (100)単結晶基板の表面に形成したバッファ層表面を、模式的に示す。なお、図示するバッファ層は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ から構成されているが、酸素原子の図示は省略してある。本発明においてバッファ層は、立方晶(100)配向、正方晶(001)配向または単斜晶(001)配向のエピタキシャル膜なので、図示するファセット面は、{111}ファセット面である。

【0014】本発明の積層薄膜では、バッファ層の{111}ファセット面とほぼ平行に、ペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶、菱面体晶、正方晶もしくは斜方晶の{110}面、正方晶もしくは斜方晶の{101}面、または斜方晶の{011}面が存在する。ペロブスカイト型酸化物薄膜は、 $\text{PbTiO}_3$ のように、膜成長時は立方晶である場合が多い。その場合、冷却後に菱面体晶、正方晶、斜方晶などに変化していることもある。また、バッファ層との間に格子定数のミスフィット等が存在したり、あるいはこれを意図的に設けたりした場合、例えば正方晶として成長し、冷却後もそのままであるか、冷却により菱面体晶等の他の結晶系に変化することもある。

【0015】まず、ペロブスカイト型酸化物薄膜が、

{111} ファセット 面上で立方晶として成長する場合について説明する。図1(b)に、一般式 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型酸化物の結晶構造を、模式的に示す。なお、図1(b)において、酸素原子の図示は省略してある。図1(b)では、 $ABO_3$ を立方晶としてある。なお、以下の説明では、わかりやすくするために、ファセット面を構成する4面をいずれも(111)面とし、かつ、各(111)面とペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶 $ABO_3$ (110)面とが平行となるように、ペロブスカイト型酸化物が成長するものと仮定した。

【0016】図1(b)に示す $ABO_3$ (110)面の短辺長 $d_s$ が、図1(a)に示すファセット面の格子間隔 $d$ と整合する場合、(111)ファセット面と立方晶 $ABO_3$ (110)面とが平行となるように $ABO_3$ 結晶が成長する。 $ABO_3$ 薄膜の成長に伴って、ファセット面により構成される凹部は埋められ、最終的に、図1(c)に示すように $ABO_3$ 薄膜の表面はほぼ平坦となり、かつ、この表面は基板表面にほぼ平行となる。このような薄膜成長過程において、 $ABO_3$ 薄膜の立方晶(100)面は、成長初期にはバッファ層の $Y_2O_3$ (100)面に対して約 $9.7^\circ$ 傾くと見積もられる。このことは、ファセット面を構成する4面上で成長したそれぞれの $ABO_3$ 結晶において同様である。しかし、この傾きは、ファセット面上に $ABO_3$ 薄膜が成長するに伴い、結晶格子の歪みや格子欠陥の発生によって減少し、図1(c)に示される状態では、 $ABO_3$ 薄膜の(100)面が $Y_2O_3$ (100)面にほぼ平行、すなわち基板表面にほぼ平行となる。

【0017】 $ABO_3$ 薄膜が、例えば $PbTiO_3$ 等のように成長後の冷却過程において正方晶に変化する物質から構成されている場合には、基板表面に平行となった立方晶(100)面のすべてまたは一部が正方晶(001)面に変化し、正方晶(001)配向結晶を有する膜となる。一方、 $ABO_3$ 薄膜の組成によっては、冷却後も立方晶(100)配向のまま、あるいは冷却により、菱面体晶、正方晶または斜方晶の(100)配向、斜方晶の(001)配向または(010)配向などに変化することもある。また、 $ABO_3$ 薄膜は、膜厚、基板との熱膨張率の差、バッファ層との間の格子定数のミスフィットなどにより、ドメイン構造を有する膜となることもある。例えば、 $Si(100)$ 基板上に $Y_2O_3$ バッファ層を形成し、その{111}ファセット面上に厚さ100nmの $PbTiO_3$ 薄膜を形成した場合、(100)配向結晶および(001)配向結晶からなるドメイン構造が形成される。

【0018】このように、バッファ層の{111}ファセット面と、ペロブスカイト型酸化物薄膜の立方晶(110)面、すなわち(110)面またはこれと等価な面とが平行となるように、ペロブスカイト型酸化物が成長

した場合、冷却後のペロブスカイト型酸化物薄膜は、以下の構造をもつものとなっている。

【0019】まず、ペロブスカイト型酸化物薄膜が、冷却後も立方晶のままであるか、冷却後に菱面体晶となっている場合、その立方晶または菱面体晶の{110}面とバッファ層の{111}ファセット面とがほぼ平行な状態となっており、かつ、ペロブスカイト型酸化物薄膜は(100)配向になっている。

【0020】一方、ペロブスカイト型酸化物薄膜が冷却後に正方晶となっている場合、その正方晶{110}面、すなわち(110)面もしくはこれと等価な面、または、正方晶{101}面、すなわち(101)面もしくはこれと等価な面が、{111}ファセット面とほぼ平行となっている。このときペロブスカイト型酸化物薄膜は、(100)配向または(001)配向となることが考えられる。ただし、格子整合の点から、ペロブスカイト型酸化物薄膜は、その{101}面が{111}ファセット面とほぼ平行な状態で、かつ(001)配向となっているのが一般的である。

【0021】また、ペロブスカイト型酸化物薄膜が冷却後に斜方晶となっている場合、その斜方晶{110}面、すなわち(110)面もしくはこれと等価な面、または、斜方晶{101}面、すなわち(101)面もしくはこれと等価な面、または、斜方晶{011}面、すなわち(011)面もしくはこれと等価な面が、{111}ファセット面とほぼ平行となっている。このときペロブスカイト型酸化物薄膜は、(100)配向、(001)配向または(010)配向となることが考えられる。

【0022】次に、ペロブスカイト型酸化物薄膜が正方晶として成長する場合について、図面を用いて説明する。この説明においては、ファセット面を構成する4面をいずれも(111)面とし、この面と正方晶ペロブスカイト型酸化物の(101)面とが平行となるようにペロブスカイト型酸化物が成長するものとして説明する。正方晶ペロブスカイト型酸化物のb軸長(=a軸長)、すなわち図2に示す正方晶(101)面の短辺長 $d_s$ が、ファセット面の格子間隔 $d$ と整合する場合、(111)ファセット面と平行となるのはペロブスカイト型酸化物の正方晶{101}面、すなわち(101)面またはこれと等価な面であり、結果として、ペロブスカイト型酸化物薄膜は、その表面が $Y_2O_3$ (100)面にほぼ平行となり、正方晶(001)配向膜となる。

【0023】なお、ペロブスカイト型酸化物薄膜が正方晶として成長する場合には、その正方晶{110}面が{111}ファセット面とほぼ平行となることもある。

【0024】上述したようにして成長したペロブスカイト型酸化物薄膜は、(100)配向、(001)配向および(010)配向の1種または2種からなる配向膜となる。すなわち、それぞれの単一配向膜となるか、これ

らの配向の2種からなるドメイン構造膜となる。

【0025】次に、ペロブスカイト型酸化物薄膜が(111)配向膜となる場合について説明する。

【0026】図1(a)中における{111}ファセット面の格子間隔 $d$ の2倍( $2d$ )が、図3に示す立方晶 $ABO_3$ (110)面の長辺長 $d_L$ と整合する場合、成長時に{111}ファセット面とほぼ平行となるのは、 $ABO_3$ {110}面である。ファセット面とほぼ平行になる面が{110}面である点では図1(b)と同様であるが、図3の場合には、図1(b)に示す格子が横倒しになった状態で成長する。そして、成長後の $ABO_3$ 薄膜は、その(111)面が基板表面に対してほぼ平行となる。このように形成された $ABO_3$ 薄膜は、X線回折において( $nnn$ )のピークしか認められない場合が通常である。したがって、(111)単一配向になっていると考えられるが、ドメイン構造をもっている。なお、ペロブスカイト型酸化物薄膜の強誘電性を利用する場合において、図3に示すように成長し、かつ成長後に菱面体晶に変化すれば、菱面体晶(111)配向となって分極軸の方向に配向することになるので好ましい。また、成長後に正方晶(111)に変化する場合でも、分極軸である正方晶[001]方向の成分を利用できるため、強誘電体膜としての機能が利用できる。

【0027】成長中のペロブスカイト型酸化物薄膜が(100)配向、(001)配向、(010)配向、(111)配向のいずれとなるかは、主にペロブスカイト型酸化物とバッファ層との間の格子定数のミスマッチに依存する。例えば、 $PbTiO_3$ では(001)配向をもつ薄膜となりやすく、 $PZT$ では(111)配向をもつ薄膜となりやすいが、置換元素を選択することにより所望の結晶配向を得ることが可能である。

【0028】ファセット面の寸法は特に限定されないが、ファセット面の高さ、すなわち、バッファ層の面内と直交する平面に投影したときの寸法が小さすぎると、バッファ層表面にファセット面を設けたことによる効果が小さくなるので、投影寸法は5 nm以上であることが好ましい。一方、この投影寸法が大きい場合、それに伴ってペロブスカイト型酸化物薄膜を厚くしないと薄膜表面が平坦にならなくなる。しかし、ペロブスカイト型酸化物薄膜を厚くするとクラックが発生しやすくなるので、上記投影寸法は30 nm以下であることが好ましい。なお、上記投影寸法は、バッファ層断面の透過型電子顕微鏡写真から求める。

【0029】上記界面におけるファセット面の比率は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。ファセット面の比率が低すぎると、ペロブスカイト型酸化物薄膜を良質なエピタキシャル膜として成長させることが困難となる。なお、本明細書におけるファセット面の比率は、バッファ層断面の透過型電子顕微鏡写真から以下のようにして求めた面積比である。バッファ層

表面の測定対象領域の長さ(面内方向の長さ)を $B$ とし、面内と平行な表面(ファセット面以外)の合計長さを $H$ とすると、上記比率は、 $[1 - (H/B)^2]$ で表される。上記測定対象領域の長さ $B$ は、1  $\mu m$ 以上とする。

【0030】表面に{111}ファセット面を形成するために、バッファ層は、希土類元素酸化物を主成分とするか、酸化ジルコニウムを主成分とするか、 $Zr$ の一部を希土類元素もしくはアルカリ土類元素で置換した酸化ジルコニウムを主成分とすることが好ましい。なお、本明細書における希土類元素は、 $Sc$ および $Y$ を含むものとする。このようなバッファ層は、立方晶(100)配向、正方晶(001)配向または単斜晶(001)配向のとき、表面にファセット面を出現させることが可能である。

【0031】希土類元素およびアルカリ土類元素を $R$ で表すと、バッファ層の組成は、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ で表すことができる。 $x=0$ である酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )は、高温から室温にかけて立方晶→正方晶→単斜晶と相転移を生じるが、希土類元素またはアルカリ土類元素の添加により立方晶は安定化する。 $ZrO_2$ に希土類元素またはアルカリ土類元素を添加した酸化物は、一般に安定化ジルコニアと呼ばれる。本発明では、 $ZrO_2$ 安定化のための元素として希土類元素を用いることが好ましい。

【0032】本発明では、ファセット面が形成可能であれば $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ における $x$ は特に限定されない。ただし、*Jpn.J.Appl.Phys.*27(8)L1404-L1405(1988)には、希土類元素安定化ジルコニアにおいて $x$ が0.2未満である組成域では正方晶または単斜晶の結晶になることが報告されており、また、*J.Appl.Phys.*58(6)2407-2409(1985)には、正方晶または単斜晶となる組成域においては、得ようとするもの以外の配向面が混入し、単一配向のエピタキシャル膜が得られないことが報告されている。しかし、本発明者らが検討を重ねた結果、後述する蒸着法を利用することにより、 $x$ が0.2未満の組成でもエピタキシャル成長が可能となり、良好な結晶性が得られることがわかった。高純度の $ZrO_2$ 膜は、絶縁抵抗が高くなり、リーク電流が小さくなるので、絶縁特性を必要とする場合には好ましい。ただし、ファセット面の形成を容易にするためには、 $x$ を0.2以上とすることが好ましい。

【0033】一方、バッファ層を $Si$ 単結晶基板に接して形成する場合、 $x$ が0.75を超える組成域では、立方晶ではあるが、(100)単一配向が得られにくく、(111)配向の結晶が混入したり、(111)単一配向となったりしてしまう。したがって、 $Si$ 単結晶基板上にバッファ層を直接形成する際には、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ において $x \leq 0.75$ 以下、特に0.50以下とすることが好ましい。

【0034】ただし、Si 単結晶基板上に、適当な下地層を介してバッファ層を形成することにより、 $x$  が大きい場合でもバッファ層を立方晶(100) 単一配向とすることができる。このような下地層としては、酸化ジルコニウムまたは安定化ジルコニアからなる立方晶(100) 配向、正方晶(001) 配向または単斜晶(001) 配向の薄膜が好ましい。なお、下地層では、バッファ層よりも $x$  を小さい値に設定することになる。

【0035】安定化ジルコニア薄膜を含む希土類元素は、安定化ジルコニア薄膜に接する薄膜または基板の格子定数に応じ、これらと安定化ジルコニア薄膜との格子定数がマッチングするように適宜選択すればよい。希土類元素の種類を固定したまま $x$  を変更すれば安定化ジルコニアの格子定数を変えることができるが、 $x$  だけの変更ではマッチング調整可能領域が狭い。しかし、希土類元素を変更すれば格子定数を比較的大きく変更することができるので、マッチングの最適化が容易となる。例えばYに替えてPr を用いれば、格子定数を大きくすることができる。

【0036】なお、酸素欠陥を含まない酸化ジルコニウムは化学式 $ZrO_2$ で表わされるが、安定化ジルコニアは、添加した安定化元素の種類、量および価数により酸素の量が変化し、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ における $\delta$ は、0～1.0の範囲となり、通常、0～0.5となる。

【0037】バッファ層は、組成が連続的ないし段階的に変化する傾斜組成構造であってもよい。傾斜組成構造とする場合、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ における $x$  が、バッファ層の裏面側から表面側(金属薄膜側)に向かって増大する構成とすることが好ましい。上記した下地層を設ける場合、下地層がバッファ層の一部と考えれば、このバッファ層は、組成が段階的に変化するものといえる。

【0038】バッファ層に用いる希土類元素は、Sc、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb およびLuの少なくとも1種を選択すればよいが、希土類元素酸化物には、六方晶である希土類a型構造となりやすいものが存在するので、安定して立方晶の酸化物となる元素を選択することが好ましい。具体的には、Sc、Y、Ce、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb およびLuの少なくとも1種が好ましく、これらのうちから、酸化物としたときの格子定数やその他の条件に応じて適宜選択すればよい。

【0039】バッファ層には、特性改善のために添加物を導入してもよい。例えば、Al およびSi は、膜の抵抗率を向上させる効果がある。さらに、Mn、Fe、Co、Ni などの遷移金属元素は、膜中において不純物による準位(トラップ準位)を形成することができ、この準位を利用することにより導電性の制御が可能になる。

【0040】なお、下地層やバッファ層として用いる $ZrO_2$ 薄膜において、Zr の比率の上限は現在のところ

99.99 mol%程度である。また、現在の高純度化技術では $ZrO_2$ と $HfO_2$ との分離は難しいので、 $ZrO_2$ の純度は、通常、Zr +Hf での純度を指している。したがって、本明細書における $ZrO_2$ の純度は、Hf とZr とを同元素とみなして算出された値であるが、 $HfO_2$ は本発明における $ZrO_2$ 薄膜において $ZrO_2$ と全く同様に機能するため、問題はない。また、このことは、上記安定化ジルコニアにおいても同様である。

【0041】バッファ層の厚さは特に限定されず、適切な寸法のファセット面が形成されるように適宜設定すればよいが、好ましくは5～1000 nm、より好ましくは25～100 nmである。バッファ層が薄すぎると均一なファセット面を形成することが困難であり、厚すぎるとバッファ層にクラックが発生することがある。なお、下地層の厚さは、下地層が均質なエピタキシャル膜となり、表面が平坦で、クラックが発生しないように適宜決定すればよいが、通常、2～50 nmとすることが好ましい。

【0042】ペロブスカイト型酸化物薄膜

ペロブスカイト型酸化物薄膜に用いる材料は特に限定されず、強誘電性、圧電性など、要求される機能に応じて適宜選択すればよいが、例えば以下の材料が好適である。

【0043】 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛、PZT(ジルコンチタン酸鉛)、PLZT(ジルコンチタン酸ランタン鉛)等のPb系ペロブスカイト化合物;Bi系ペロブスカイト化合物など。以上のような単純、複合、層状の各種ペロブスカイト化合物。

【0044】上記ペロブスカイト型材料のうち、 $BaTiO_3$ や、 $PbTiO_3$ 等の鉛系ペロブスカイト化合物などは、一般に化学式 $ABO_3$ で表される。ここで、AおよびBは各々陽イオンを表す。AはCa、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、La およびCd から選ばれた1種以上であることが好ましく、BはTi、Zr、Ta およびNb から選ばれた1種以上であることが好ましい。本発明では、これらのうちから、使用温度において強誘電性などの機能性を示すものを、目的に応じて適宜選択して用いればよい。

【0045】こうしたペロブスカイト型化合物における比率A/Bは、好ましくは0.8～1.3であり、より好ましくは0.9～1.2である。

【0046】A/Bをこのような範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、A/Bが0.8未満では結晶性の改善効果が望めなくなり、またA/Bが1.3を超えると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。このようなA/Bは、成膜条件を制御することによって実現する。

## 11

【0047】なお、本明細書では、 $PbTiO_3$ などのように $ABO_x$ におけるOの比率xをすべて3として表示してあるが、xは3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものがあるので、 $ABO_x$ において、xの値は、通常、2.7~3.3程度である。なお、A/Bは、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0048】本発明で用いる $ABO_3$ 型のペロブスカイト化合物としては、 $A^{1+}B^{5+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 、 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 、 $A_xB_{1-x}O_3$ 、 $A(B'^{0.67}B''^{0.33})O_3$ 、 $A(B'^{0.33}B''^{0.67})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{5+}B_{0.5}^{5+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{5+}B_{0.5}^{6+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{1+}B_{0.5}^{7+})O_3$ 、 $A^{3+}(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{4+})O_3$ 、 $A(B_{0.25}^{1+}B_{0.75}^{5+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{3+}B_{0.5}^{4+})O_{2.75}$ 、 $A(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{5+})O_{2.75}$ 等のいずれであってもよい。

【0049】具体的には、PZT、PLZT等のPb系ペロブスカイト化合物、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $BiFeO_3$ 、 $NaTaO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CdTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、およびこれらの固溶体等である。

【0050】なお、上記PZTは、 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 系の固溶体である。 $PbTiO_3$ : $PbZrO_3$ (モル比)は、要求特性に応じて適宜決定される。PZTは一般に、 $PbTiO_3$ リッチ側において正方晶となりやすく、 $PbZrO_3$ リッチ側において菱面体晶となりやすい。また、上記PLZTは、PZTにLaがドーパされた化合物であり、 $ABO_3$ の表記に従えば、例えば $(Pb_{0.89} \sim 0.91La_{0.11} \sim 0.09)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ で示される。

【0051】また、層状ペロブスカイト化合物のうちBi系層状化合物は、一般に式 $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$

で表わされる。上記式において、mは1~5の整数、Aは、Bi、Ca、Sr、Ba、Pbおよび希土類元素(ScおよびYを含む)のいずれかであり、Bは、Ti、TaおよびNbのいずれかである。具体的には、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 、 $SrBi_2Nb_2O_9$ などが挙げられる。本発明では、これらの化合物のいずれを用いてもよく、これらの固溶体を用いてもよい。

【0052】なお、複合ペロブスカイト型化合物(層状ペロブスカイト化合物を含む)自体の格子定数は、その単位格子の整数倍(通常、最大5倍程度)である。本明細書においては、ペロブスカイト型酸化物の格子定数が比較的大きな意味をもつが、複合ペロブスカイト型化合物では、その単位格子の格子定数が重要である。また、例えば $SrRuO_3$ のように薄膜化したときに疑似ペロブスカイト構造となる化合物では、バルク状態のときの結晶構造における格子定数ではなく、疑似ペロブスカイトのときの格子定数が重要である。

## 12

【0053】本発明に用いることが好ましいペロブスカイト型化合物は、チタン酸塩ないしチタン酸塩含有ペロブスカイト型化合物、例えば $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、PLZT、PZT、 $CaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛等であり、より好ましいものは $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、PZT、 $PbTiO_3$ 、希土類元素含有チタン酸鉛であり、特に好ましいものは、 $PbTiO_3$ 、R(Rは、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb、Y、Sm、Gd、ErおよびLaから選択された少なくとも1種の希土類元素)、Pb、TiならびにOを含有する希土類元素含有チタン酸鉛である。特に $PbTiO_3$ は、自発分極、誘電率、キュリー一点の点でメモリに好適である。

【0054】本発明では、希土類元素含有チタン酸鉛として、原子比率が

$$(Pb+R)/Ti = 0.8 \sim 1.3,$$

$$Pb/(Pb+R) = 0.5 \sim 0.99$$

の範囲、好ましくは

$$(Pb+R)/Ti = 0.9 \sim 1.2,$$

$$Pb/(Pb+R) = 0.7 \sim 0.97$$

の範囲にある組成のものを用いることが好ましい。この組成の希土類元素含有チタン酸鉛は、特願平8-186625号に開示されている。希土類元素を上記比率で $PbTiO_3$ に添加することにより、Ecを低下させることができ、しかも、それに伴う残留分極値Prの減少を抑えることが可能となる。また、上記組成では、半導体化を生じさせにくい希土類元素を添加するので、リークのより少ないペロブスカイト型酸化物薄膜が実現する。また、本発明者らは、添加する希土類元素の種類と量が、分極反転の疲労特性に影響していることをつきとめた。上記組成では、希土類元素の種類と量を最適なものとしてあるので、繰り返し特性に優れたペロブスカイト型酸化物薄膜が実現する。

【0055】Rは、 $PbTiO_3$ 材で構成される基本ペロブスカイトのAサイトに位置するPbと置換し、結晶を変形させる。 $PbTiO_3$ は、a軸: 0.3897 nm、c軸: 0.4147 nmの正方晶系のペロブスカイト構造であり、c軸方向に分極軸を持つ。この結晶変形は、a軸とc軸との比を減少させるので、わずかに自発分極を減少させるが、分極反転に必要とされる電圧(Ec)を低下させることができる。一方、R以外の希土類元素、例えば、Ceでは、 $PbTiO_3$ のBサイトに位置する元素と置換するので、結晶の変形が効果的に行えず、自発分極が極端に低下するためデバイス応用に好ましくない。

【0056】チタン酸鉛は、一般にPb:Ti:O=1:1:3であるが、本発明では添加するRの種類および量によって酸素の比率は異なり、通常、2.7~3.3程度である。

【0057】なお、希土類元素含有チタン酸鉛では、T



i の60原子%以下がZr、Nb、Ta、HfおよびCeの少なくとも1種で置換されていてもよい。

【0058】以上では、強誘電性を有するペロブスカイト型酸化物を主体に説明したが、本発明では、導電性ペロブスカイト型酸化物も使用することができる。導電性のペロブスカイト酸化物薄膜は、電子デバイス中において例えば電極層として利用できる。

【0059】導電性ペロブスカイト型酸化物を、以下に例示する。

【0060】 $\text{ReO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{M}_x\text{ReO}_3$  (ここで、M金属,  $0 < x < 0.5$ ),  $\text{M}_x\text{WO}_3$  (ここで、M=金属,  $0 < x < 0.5$ ),  $\text{A}_2\text{B}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$  (ここで、A=K, Rb, Tl),  $\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_3$  (ここで、 $0 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ),  $\text{RNbO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$  (ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{RTiO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1-y}$  (ここで、 $n=2, 3, \dots$ ,  $y > 0$ ),  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),  $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),  $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1-y}$  (ここで、 $n=1, 2, 3, \dots$ ,  $y > 0$ ),  $\text{Ba}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1-y}$  (ここで、 $n=1, 2, 3, \dots$ ,  $y > 0$ ),  $\text{R}_x\text{BaCu}_5\text{O}_{13-y}$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),  $0 \leq y$ ),  $\text{R}_x\text{SrCu}_5\text{O}_{15}$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $\text{R}_x\text{SrCu}_2\text{O}_8$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $\text{CaCrO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$ ,  $\text{RMnO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),  $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),  $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_{3-y}$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y$ ),  $\text{CaFeO}_3$ ,  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{BaFeO}_3$ ,  $\text{SrCoO}_3$ ,  $\text{BaCoO}_3$ ,  $\text{RCoO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),  $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),  $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{RNiO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $\text{RCuO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $\text{RNbO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $\text{Nb}_{1/2}\text{O}_9$ ,  $\text{CaRuO}_3$ ,  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む),  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ),  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{RuO}_3$  (ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$  (ここで、 $0 < x < 1$ ),  $\text{BaRuO}_3$ ,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{RuO}_3$  (ここで、 $0 < x < 1$ ),  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{RuO}_3$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{RuO}_3$  (ここで、 $0 < x \leq 1$ ),  $(\text{R}, \text{Na})\text{RuO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む)),  $(\text{R}, \text{M})\text{RhO}_3$  (ここで、R: 一種類以上の希土類(ScおよびYを含む), M=Ca, Sr, Ba),  $\text{SrIrO}_3$ ,  $\text{BaPbO}_3$ ,  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{PbO}_{3-y}$  (ここで、 $0 \leq y < 1$ ),  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  (ここで、 $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x$

$\text{BiO}_3$  (ここで、 $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_{3-y}$  (ここで、 $0 \leq y < 1$ ),  $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_{3-y}$  (ここで、 $0 \leq y < 1$ ),  $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_{3-y}$  (ここで、 $0 \leq y < 1$ ),  $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_{3-y}$  (ここで、 $0 \leq y < 1$ ),  $\text{MMoO}_3$  (ここで、M=Ca, Sr, Ba),  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_{3-x}$  (ここで、 $0 \leq x$ ), 等。

【0061】層状ペロブスカイト型酸化物( $\text{R}_2\text{NiF}_4$ 型を含む):  $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  (ここで、R: Ba, Sr, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上,  $n=1 \sim 5$ の整数),  $\text{R}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{3n+1}$  (ここで、R: Ba, Sr, 希土類(ScおよびYを含む)のうち一種類以上,  $n=1 \sim 5$ の整数),  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{RhO}_4$ , 等。

【0062】これらのうち特に、 $\text{RCoO}_3$ ,  $\text{RMnO}_3$ ,  $\text{RNiO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{CuO}_4$ ,  $(\text{R}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ ,  $(\text{R}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$ ,  $(\text{R}, \text{Sr})\text{RuO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $(\text{R}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  (Rは、YおよびScを含む希土類)、およびそれらの関連化合物が好ましい。

【0063】ペロブスカイト型酸化物薄膜の厚さは用途により異なるが、好ましくは10~500nm、より好ましくは50~150nmであり、結晶性、表面性を損なわない程度に薄いことが好ましい。より具体的には、バッファ層のファセット面により構成される凹凸を埋めるためには、厚さを30nm以上とすることが好ましく、100nm以上の厚さとすれば、十分な表面平坦性が得られる。

【0064】結晶性および表面性

バッファ層、ペロブスカイト型酸化物薄膜および下地層の結晶性は、XRD(X線回折)における反射ピークのロッキングカーブの半値幅や、RHEED像のパターンで評価することができる。また、表面性は、RHEED像のパターンおよび透過型電子顕微鏡で評価することができる。なお、RHEEDとは、反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction)である。

【0065】バッファ層および下地層では、X線回折において(200)面または(002)面[希土類c型構造のバッファ層では(400)面]の反射のロッキングカーブの半値幅が、また、ペロブスカイト型酸化物薄膜では、例えば(111)配向の場合には(111)面反射のロッキングカーブの半値幅が、いずれも $1.50^\circ$ 以下となる程度の結晶性を有していることが好ましい。なお、ロッキングカーブの半値幅の下限値は特になく、小さいほど好ましいが、現在のところ、前記下限値は一般に $0.7^\circ$ 程度、特に $0.4^\circ$ 程度である。また、RHEEDにおいては、像がスポット状である場合、表面に凹凸が存在していることになり、ストリーク状である場合、表面が平坦であることになる。そして、いずれの場合でも、RHEED像がシャープであれば、結晶性に優れていることになる。

【0066】本発明の積層薄膜において、バッファ層お

よび下地層は、エピタキシャル膜であることが好ましい。本明細書におけるエピタキシャル膜は、第一に、単一配向膜である必要がある。この場合の単一配向膜とは、X線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射のピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である膜である。例えば、(k00)単一配向膜、すなわちa面単一配向膜では、膜の $2\theta - \theta$  X線回折で(k00)面以外の反射ピークの強度が、(k00)面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である。なお、本明細書において(k00)は、(100)系列の面、すなわち(100)や(200)などの等価な面を総称する表示である。本明細書におけるエピタキシャル膜の第二の条件は、膜面内をx-y面とし、膜厚方向をz軸としたとき、結晶がx軸方向、y軸方向およびz軸方向に共に揃って配向していることである。このような配向は、RHEED評価でスポット状またはストリーク状のシャープなパターンを示すことで確認できる。例えば、表面に凹凸が存在するバッファ層において結晶配向に乱れがある場合、RHEED像はシャープなスポット状とはならず、リング状に伸びる傾向を示す。上記した二つの条件を満足すれば、エピタキシャル膜といえる。

【0067】また、本発明においてペロブスカイト型酸化物薄膜は、エピタキシャル膜とすることが可能である。

#### 【0068】基板

本発明で用いる基板は、Si、MgO、SrTiO<sub>3</sub>等の各種単結晶から選択することができるが、Si(100)単結晶表面を有する基板が最も好ましい。

#### 【0069】製造方法

バッファ層、ペロブスカイト型酸化物薄膜および下地層の形成方法は特に限定されず、基板上、特にSi単結晶基板上に、これらをエピタキシャル膜として形成可能な方法から適宜選択すればよいが、好ましくは蒸着法、特に、前記特開平10-223476号公報などに開示されている蒸着法を用いることが好ましい。

【0070】以下、製造方法の具体例として、安定化ジルコニアからなるバッファ層の形成について説明する。

【0071】この製造方法を実施するにあたっては、例えば図11に示すような構成の蒸着装置1を用いることが望ましい。

【0072】この蒸着装置1は、真空ポンプPが設けられた真空槽1aを有し、この真空槽1a内には、下部に基板2を保持するホルダ3が配置されている。このホルダ3は、回転軸4を介してモータ5に接続されており、このモータ5によって回転され、基板2をその面内で回転させることができるようになっている。上記ホルダ3は、基板2を加熱するヒータ6を内蔵している。

【0073】蒸着装置1は、酸化性ガス供給装置7を備えており、この酸化性ガス供給装置7のノズル8は、上

記ホルダ3の直ぐ下方に配置されている。これによって、酸化性ガスは、基板2近傍でその分圧が高くされるようになっている。ホルダ3のさらに下方には、Zr蒸発部9および希土類元素蒸発部10が配置されている。これら各蒸発部には、それぞれの蒸発源の他に、蒸発のためのエネルギーを供給するエネルギー供給装置(電子線発生装置、抵抗加熱装置等)が配置されている。

【0074】まず、上記ホルダに基板をセットする。この製造方法では、均質な薄膜を大面積基板、例えば10cm<sup>2</sup>以上の面積を持つ基板上に形成することができる。これにより、本発明の積層薄膜を有する電子デバイスを、従来に比べて極めて安価なものとすることができる。なお、基板の面積の上限は特にないが、現状では400cm<sup>2</sup>程度である。現状の半導体プロセスは2~8インチのSiウエハ、特に6インチタイプのウエハを用いたものが主流であるが、この方法ではこれに対応が可能である。また、ウエハ全面ではなく、部分的にマスク等で選択して積層薄膜を形成することも可能である。

【0075】Si単結晶基板を用いる場合、バッファ層の形成前に、基板に表面処理を施すことが好ましい。基板の表面処理は、例えば前記特開平9-110592号公報や、本出願人による特願平9-106776号などに記載された処理方法を利用することが好ましい。

【0076】このような表面処理後、基板表面のSi結晶はSi酸化物層により被覆されて保護された状態となっている。そして、このSi酸化物層は、バッファ層形成の際に基板表面に供給されるZr等の金属によって還元され、除去される。

【0077】次に、基板を真空中で加熱し、Zrおよび希土類元素と、酸化性ガスとを基板表面に供給することにより、バッファ層を形成していく。加熱温度は、良好な結晶性が得られ、かつファセット面が形成されるように適宜設定すればよい。具体的には、結晶化するためには400℃以上であることが望ましく、750℃以上であれば結晶性に優れた膜が得られる。また、ファセット面の寸法は、加熱温度によって制御できる。加熱温度の上限は、基板の耐熱性によっても異なるが、通常、1300℃程度である。ここで用いる酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、NO<sub>2</sub>、ラジカル酸素等のいずれであってもよいが、以下の説明では、酸素を例に挙げる。

【0078】バッファ層の形成に際しては、真空ポンプで継続的に真空槽内を排気しながら、酸素ガスを真空蒸着槽内に継続的に供給する。基板近傍における酸素分圧は、 $1.0^{-3} \sim 1.0^{-1}$  Torr程度であることが好ましい。酸素分圧の上限を $1.0^{-1}$  Torrとしたのは、真空槽内にある蒸発源中の金属を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に保つためである。真空蒸着槽に酸素ガスを導入するに際しては、基板の表面にその近傍からガスを噴射し、基板近傍だけに高い酸素分圧の雰囲気をつくると

よく、これにより少ないガス導入量で基板上での反応をより促進させることができる。このとき真空槽内は継続的に排気されているので、真空槽のほとんどの部分は $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Torrの低い圧力になっている。酸素ガスの供給量は、好ましくは $2 \sim 50$  cc/分、より好ましくは $5 \sim 25$  cc/分である。酸素ガス供給量を制御することにより、ファセット面を容易に形成することが可能となり、また、ファセット面の寸法を変更することができる。酸素ガスの最適供給量は、真空槽の容積、ポンプの排気速度その他の要因により決まるので、あらかじめ適

当な供給量を求めておく。  
【0079】各蒸発源は、電子ビーム等で加熱して蒸発させ、基板に供給する。均質でかつファセット面を有する薄膜を形成するために、成膜速度は、 $0.05 \sim 1.00$  nm/s、特に $0.100 \sim 0.500$  nm/sとすることが好ましい。成膜速度を制御することにより、ファセット面を容易に形成することが可能となり、また、ファセット面の寸法を変更することができる。

【0080】成膜面積が $10$  cm<sup>2</sup>程度以上である場合、例えば直径2インチの基板の表面に成膜するときには、図11に示すように基板を回転させ、酸素ガスを基板表面の全域に万遍なく供給することにより、成膜領域全域で酸化反応を促進させることができる。これにより、大面積でしかも均質な膜の形成が可能となる。このとき、基板の回転数は $10$  rpm以上であることが望ましい。回転数が低いと、基板面内で膜厚の分布が生じやすい。基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上 $120$  rpm程度となる。

【0081】希土類元素酸化物からなる薄膜や酸化ジルコニウムからなる薄膜についても、上記した安定化ジルコニア薄膜の場合に準じて形成すればよい。また、例えば、酸化ジルコニウム薄膜上に希土類元素酸化物薄膜を形成する際に、両薄膜において同一の希土類元素を使用する場合には、酸化ジルコニウム薄膜が所定の厚さに形成されたときにZrの供給を停止し、希土類元素だけを引継いで供給することにより、連続して両薄膜を形成することができる。また、パッファ層を傾斜組成構造とする場合には、Zrの供給量を徐々に減らし、最後にはゼロとして、希土類元素酸化物薄膜の形成に移行すればよい。

【0082】上記した製造方法は、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうするため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。

【0083】なお、この方法においてMBE装置を用いた場合でも、全く同様にして目的とする薄膜を得ることができる。

【0084】ペロブスカイト型酸化物薄膜の形成の際に

は、蒸着時の基板温度を $500 \sim 750$  °Cとすることが好ましい。基板温度が低すぎると結晶性の高い膜が得られにくく、基板温度が高すぎると再蒸発による組成ずれを生じたり膜の表面の凹凸が大きくなったりしやすい。なお、蒸着時に真空槽内に微量の酸素ラジカルを導入することにより原料の再蒸発を低減することができる。具体的には、例えばPbTiO<sub>3</sub>薄膜において、PbまたはPbOの再蒸発を抑制する効果がある。

【0085】本発明では、ペロブスカイト型酸化物薄膜表面の平坦度は一般に良好となるが、薄膜の厚さや形成方法によっては十分な平坦度が得られないこともある。そのような場合には、薄膜表面を研磨して平坦化することができる。研磨には、アルカリ溶液等を用いる化学的研磨、コロイダルシリカ等を用いる機械的研磨、化学的研磨と機械的研磨との併用などを用いればよい。なお、積層薄膜表面を研磨すると、研磨歪が残留することがある。研磨歪を除去する必要がある場合、積層薄膜にアニールを施すことが好ましい。アニールは、好ましくは $300 \sim 850$  °C、より好ましくは $400 \sim 750$  °Cで、好ましくは1秒間～30分間、より好ましくは5～15分間行う。

【0086】積層薄膜の応用

本発明では、Si基板上に高特性の機能膜が形成できる。したがって、本発明の積層薄膜は、前記した各種電子デバイスに好適である。

【0087】電子デバイスに適用する際に、ペロブスカイト型酸化物薄膜を電極層として利用する場合には、通常、その上に各種機能膜を形成する。また、ペロブスカイト型酸化物薄膜を各種機能膜として利用する場合には、通常、その上に電極層を形成する。ペロブスカイト型酸化物薄膜上に形成する電極層を構成する金属としては、Au、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuの少なくとも1種を含有する金属単体または合金が好ましい。

【0088】

【実施例】実施例1

Si(100)単結晶基板上に、ZrO<sub>2</sub>薄膜、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜、PbTiO<sub>3</sub>薄膜がこの順で積層された積層薄膜を、以下の手順で形成した。

【0089】まず、表面が(100)面となるように切断して鏡面研磨したSi単結晶ウエハ(直径2インチ、厚さ $250$  μmの円板状)を用意した。このウエハ表面を40%フッ化アンモニウム水溶液により、エッチング洗浄した。

【0090】次に、図11に示す蒸着装置1を用い、真空槽1a内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダ3に上記単結晶基板2を固定し、真空槽を $10^{-6}$  Torrまで油拡散ポンプにより排気した後、基板洗浄面をSi酸化物を用いて保護するため、基板を $20$  rpmで回転させ、酸素を基板付近にノズル8から $10$  cc/分の

割合で導入しつつ、600℃に加熱した。これにより基板表面が熱酸化され、基板表面に厚さ約1 nmのSi酸化物膜が形成された。

【0091】次いで、基板を900℃に加熱し、回転させた。回転数は20 rpmとした。このとき、ノズルから酸素ガスを10 cc/分の割合で導入すると共に、金属Zrを蒸発源から蒸発させて前記基板表面に供給し、前工程で形成したSi酸化物の還元と薄膜形成とを行った。なお、金属Zrの供給量は、ZrO<sub>2</sub>の膜厚に換算して10 nmとした。この薄膜は、X線回折においてZrO<sub>2</sub>の(002)ピークが明瞭に観察され、(001)単一配向で高結晶性のZrO<sub>2</sub>薄膜であることが確認された。また、このZrO<sub>2</sub>薄膜は、図4に示すように、RHEEDにおいて完全なストリークパターンを示し、表面が分子レベルで平坦であって、かつ高結晶性のエピタキシャル膜であることが確認された。

【0092】次に、このZrO<sub>2</sub>薄膜を形成した単結晶基板を基板とし、基板温度900℃、基板回転数20 rpm、酸素ガス導入量10 cc/分の条件で、基板表面に金属Yを供給することにより、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜を形成した。金属Yの供給量は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して40 nmとした。このY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜のRHEED像は、図5に示されるようにシャープなスポット状であった。このことから、このY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜は、結晶性が良好なエピタキシャル膜であり、かつ、表面に凹凸が存在することがわかる。このY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の断面を、透過型電子顕微鏡により観察したところ、高さ10 nmのファセット面が存在し、ファセット面の比率は95%以上であった。

【0093】次に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜上に厚さ300 nmのPbTiO<sub>3</sub>薄膜を形成した。基板温度は600℃、基板回転数は20 rpmとした。膜形成中には、Pbの再蒸発を抑制するため、ラジカル酸素を流量10 sccmで供給した。このPbTiO<sub>3</sub>薄膜のRHEED像は、図6に示されるようにシャープなストリーク状であった。このことから、このPbTiO<sub>3</sub>薄膜は、結晶性が良好であり、かつ、表面が分子レベルで平坦であることがわかる。

【0094】このようにして得られたPbTiO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Si(100)積層構造体のX線回折チャートを、図7に示す。図7には、PbTiO<sub>3</sub>(001)に等価な面のピークおよびPbTiO<sub>3</sub>(100)に等価な面のピークだけが認められる。PbTiO<sub>3</sub>は室温では正方晶となるため、(001)配向結晶と(100)配向結晶とからなる正方晶ドメイン構造膜であることがわかる。このPbTiO<sub>3</sub>薄膜を透過型電子顕微鏡により観察したところ、ドメイン構造となっていることが確認された。成長中のPbTiO<sub>3</sub>は立方晶なので、成長中には立方晶(100)配向膜が形成されていたことがわかる。

【0095】実施例2

Si(100)単結晶基板上に、実施例1と同様にして

ZrO<sub>2</sub>薄膜とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜とを形成し、この上に、Pb(Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>)O<sub>3</sub>で表されるPZT薄膜を蒸着法により形成した。基板温度は600℃、基板回転数は20 rpmとした。膜形成中には、Pbの再蒸発を抑制するため、ラジカル酸素を流量10 sccmで供給した。

【0096】このようにして得られたPZT/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Si(100)積層構造体のX線回折チャートを、図8に示す。図8には、PZT(111)に等価な面のピークだけが認められる。なお、PZT(111)反射のロッギングカーブの半値幅は1.29°であり、配向性に優れていることが確認された。

【0097】実施例3

ZrO<sub>2</sub>薄膜およびY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜に替えて安定化ジルコニア薄膜を形成したほかは実施例1と同様にして、安定化ジルコニア/Si(100)積層構造体を作製した。安定化ジルコニア薄膜の組成は、Zr<sub>0.7</sub>Y<sub>0.3</sub>O<sub>2-δ</sub>とし、安定化ジルコニア薄膜を形成する際の基板温度、基板回転数および酸素導入量は、実施例1におけるZrO<sub>2</sub>薄膜形成の際と同じとした。

【0098】この安定化ジルコニア薄膜のRHEED像は、図9に示されるようにシャープなスポット状であった。このことから、この安定化ジルコニア薄膜は、結晶性が良好なエピタキシャル膜であり、かつ、表面に凹凸が存在することがわかる。この安定化ジルコニア薄膜断面の透過型電子顕微鏡写真を、図10に示す。図10において、右側がSi単結晶基板側である。パッファ層の金属薄膜との界面は、基板表面に平行な面(図中において垂直な面)がほとんどなく、大部分がファセット面から構成されていることがわかる。この安定化ジルコニア薄膜のファセット面の比率は、90%以上であった。

【0099】この安定化ジルコニア薄膜上に、上記各実施例とそれぞれ同様にしてペロブスカイト型酸化物薄膜を形成したところ、上記各実施例と同様に結晶性の良好な薄膜が形成できた。

【0100】

【発明の効果】パッファ層表面にファセット面を存在させ、このファセット面上に、ペロブスカイト型酸化物薄膜を形成したときに、この薄膜が立方晶もしくは正方晶の(100)配向、正方晶(001)配向、または立方晶もしくは菱面体晶の(111)配向となることは従来報告されておらず、本発明において初めて見いだされたことである。前述したように、従来もZrO<sub>2</sub>薄膜や希土類元素酸化物薄膜をパッファ層として用いることは知られていたが、平坦なパッファ層上にペロブスカイト型酸化物薄膜を直接形成した場合、(110)配向や(101)配向となりやすい。本発明ではこれを利用し、ペロブスカイト型酸化物を、その(110)面または(101)面がファセット面と平行となるように成長させることにより、(100)配向、(001)配向または(111)配向を有し、かつ結晶性の良好なペロブスカ

イト型酸化物薄膜を容易に形成可能とする。また、本発明では、バッファ層およびペロブスカイト型酸化物薄膜において格子定数を選択することにより、各結晶系において(100)配向、(001)配向および(111)配向から選択した任意の配向をとらせることが可能である。

【0101】本発明におけるペロブスカイト型酸化物薄膜を、強誘電体、圧電体、超伝導体等の機能膜として用いることにより、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチ、OEIC、SAW素子、VCO、コンボルバ、コリメータ、メモリ素子、イメージスキャナ、薄膜バルク共振子、フィルタ、SQUID、ジョセフソン素子、超伝導ランジスタ、電磁波センサ、超伝導配線LSIなどが作製可能である。

【図面の簡単な説明】

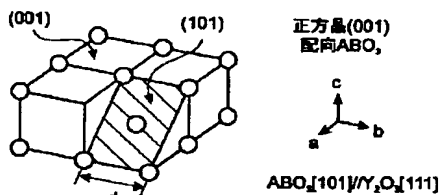
【図1】(a)は、バッファ層表面の{111}ファセット面の模式図であり、(b)は、{111}ファセット面上に成長することにより立方晶(100)配向膜となる $ABO_3$ 型ペロブスカイト結晶を表す模式図であり、(c)は、(a)のファセット面上に $ABO_3$ 薄膜を形成した状態を示す模式図である。

【図2】{111}ファセット面上に成長することにより正方晶(001)配向膜となる $ABO_3$ 型ペロブスカイト結晶を表す模式図である。

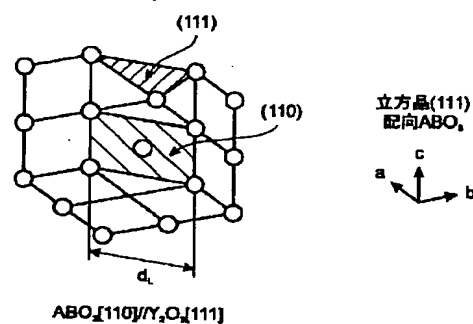
【図3】{111}ファセット面上に成長することにより(111)配向膜となる $ABO_3$ 型ペロブスカイト結晶を表す模式図である。

【図4】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板上に形成された $ZrO_2$ 薄膜のRHEED像である。

【図2】



【図3】



【図5】結晶構造を示す図面代用写真であって、図4にRHEED像を示す $ZrO_2$ 薄膜上に形成された $Y_2O_3$ 薄膜のRHEED像である。

【図6】結晶構造を示す図面代用写真であって、図5にRHEED像を示す $Y_2O_3$ 薄膜上に形成された $PbTiO_3$ 薄膜のRHEED像である。

【図7】 $PbTiO_3/Y_2O_3/ZrO_2/Si(100)$ 積層構造体のX線回折チャートである。

【図8】 $PZT/Y_2O_3/ZrO_2/Si(100)$ 積層構造体のX線回折チャートである。

【図9】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板上に形成された安定化ジルコニア薄膜のRHEED像である。

【図10】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板上に形成された安定化ジルコニア薄膜の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

【図11】本発明の積層薄膜の形成に用いられる蒸着装置の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

1 蒸着装置

1a 真空槽

2 基板

3 ホルダ

4 回転軸

5 モータ

6 ヒータ

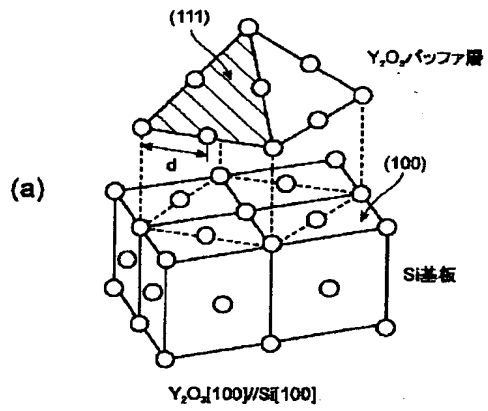
7 酸化性ガス供給装置

8 ノズル

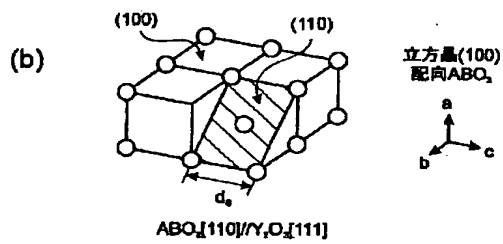
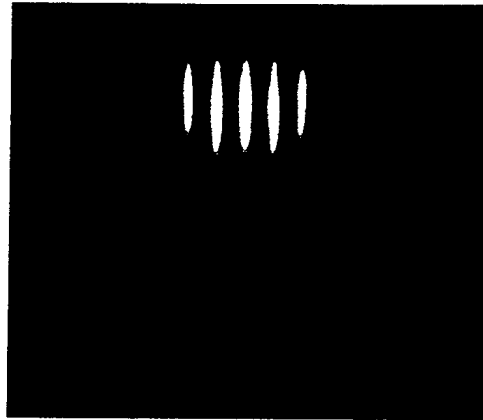
9 Zr 蒸発部

10 希土類元素蒸発部

【 図1 】



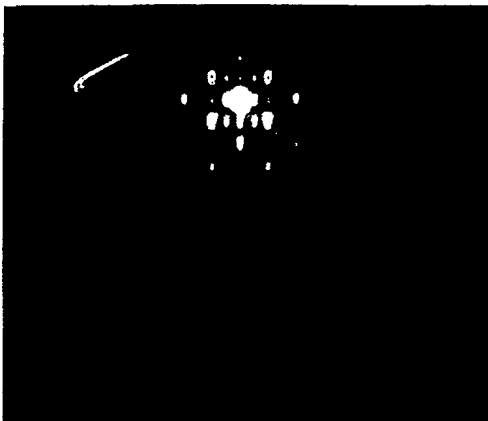
【 図4 】



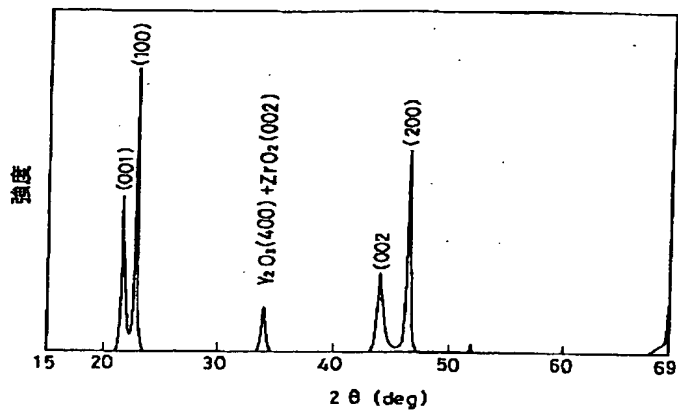
【 図6 】



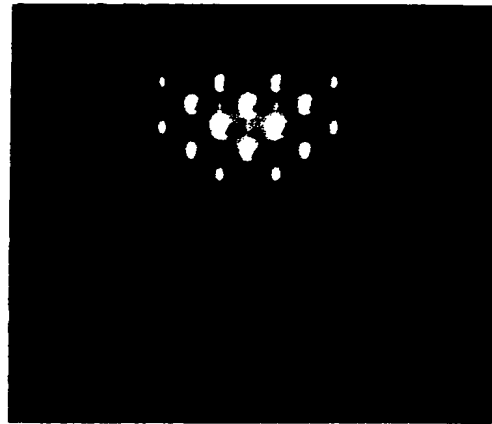
【 図5 】



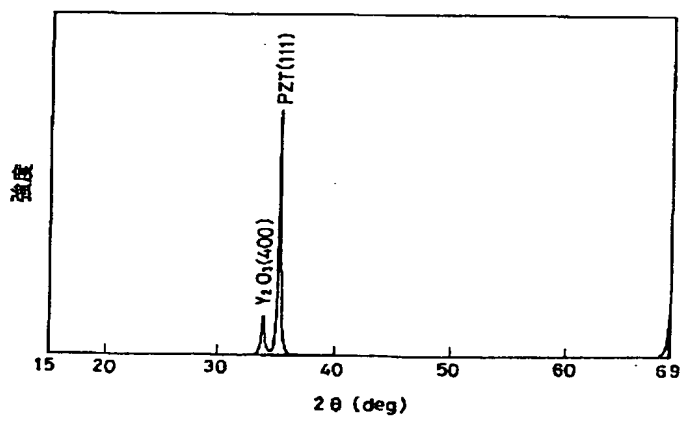
【 図7 】



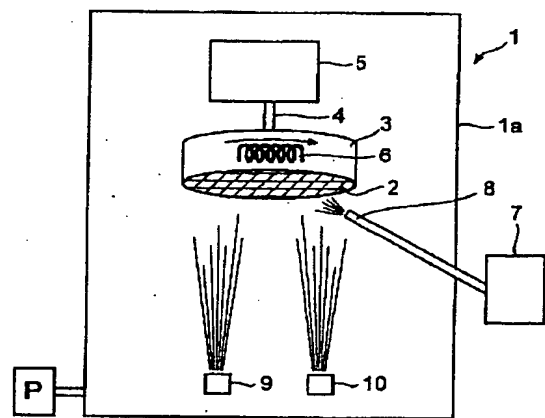
【 図9 】



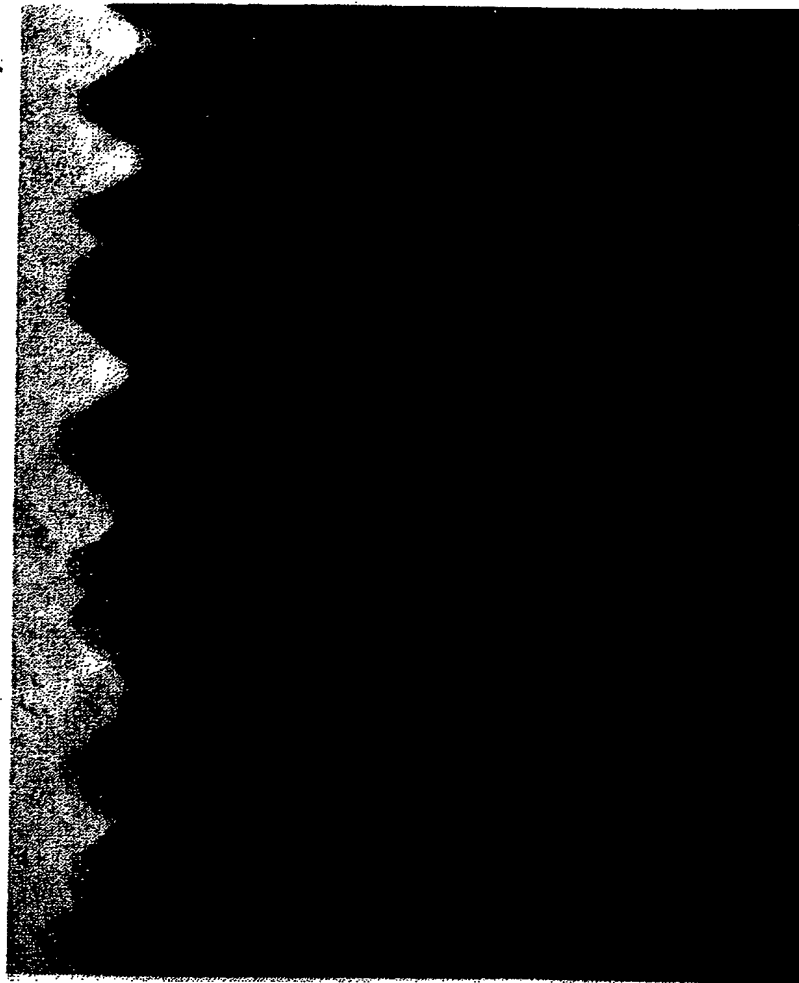
【 図8 】



【 図11 】



【 図10 】



フロント ページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テラート (参考)
HO 1 L 21/8242		HO 1 L 39/02	ZAAB 5 F 0 8 3
21/8247			ZAAD
29/788		27/10	6 5 1
29/792		29/78	3 7 1
37/02		27/14	K
39/02	Z AA		
// HO 1 L 27/14			



F ターム (参考) 4G077 AA03 AA07 BB10 BC41 BC43  
BC60 DA02 EC09 ED05 ED06  
EF02 EF04 HA05 HA11 HA12  
SA04  
4M114 AA29 BB05 CC09  
4M118 AB01 CA16 CB12 FC18  
5F001 AA17  
5F058 BA20 BD01 BD05 BD18 BF12  
BF17 BF20 BJ01  
5F083 FR05 GA27 GA30 JA02 JA12  
JA13 JA14 JA15 JA17 JA43  
JA44 JA45 PR05 PR22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**